

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-057949

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

B01J 23/66

B01D 53/94

F01N 3/10

(21)Application number : 2002-220312

(22)Date of filing : 29.07.2002

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

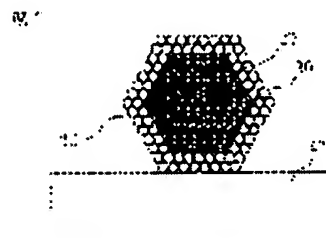
(72)Inventor : HIRATA HIROTO
ISHIBASHI KAZUNOBU
KAKIHANA MASARU

(54) CATALYST FOR REMOVING PARTICULATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for removing particulates for efficiently burning and removing the particulates contained in an exhaust gas exhausted out of an internal combustion engine.

SOLUTION: The catalyst for removing the particulates is composed by preparing a colloid of a noble metal composite composed of a core part of a noble metal and a noble metal surface layer formed on a part of or the entire surface of the core part and containing another noble metal more easily oxidized than the former noble metal composing the center part and comprising a carrier on which the noble metal composite colloid is carried. The noble metal composing the core part is preferably at least one selected from Pt, Pd, and Rh and the noble metal composing the surface layer is preferably Ag.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2004-57949
(P2004-57949A)

(43) 公開日 平成16年2月26日 (2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	FI	ターマコード (参考)
BO1J 23/68	BO1J 23/66	3GO91
BO1D 53/94	FO1N 3/10	4DO48
FO1N 3/10	BO1D 53/36	4GO69

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-220312 (P2002-220312)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成14年7月29日 (2002.7.29)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100122161
			弁理士 渡部 崇

【特許請求の範囲】

【請求項1】

貴金属からなる中心部、及び前記中心部の表面の一部又は全部に形成され、かつ前記貴金属より酸化されやすい貴金属からなる表層部を含む複合貴金属コロイドが、担体上に担持されていることを特徴とする、パティキュレート浄化用触媒。

【請求項2】

前記中心部がPt、Pd、Rhから選ばれる少なくとも1種からなり、前記表層部がAgからなることを特徴とする、請求項1に記載のパティキュレート浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関、特に、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質（パティキュレート：以下「PM」ともいう。）を燃焼・除去するためのパティキュレート浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

ディーゼルエンジンは、自動車、特に大型車に多く搭載されているが、近年特にその排気ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素等とともに、PMの排出を低減することが強く望まれている。そのため、エンジンの改良又は燃焼条件の最適化等により根本的にPMを低減する技術開発とともに、排気ガス中のPMを効率的に除去する技術の確立が望まれている。

20

【0003】

ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるPMを除去する方法として、従来から、セラミックスハニカム製フィルター、合金製フィルター、並びにセラミックス繊維又は金属繊維製フィルターが用いられている。しかし、これらのフィルターそれぞれ自身は、PMを燃焼する能力を有していないため、PMの捕集とともに、フィルターが目詰まりを起こし、通気抵抗が増加することにより、エンジンに負担をかける。

【0004】

そこで、フィルターの表面にPMの燃焼を促進することができると触媒を担持することにより、フィルターに捕集されたPMを燃焼・除去する検討が行われている。例えば、酸素の吸蔵・放出能力を有する CeO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物、及び、さらにこの金属酸化物の表面にPt、Rh、Pd等の貴金属を担持した触媒が、排気ガス中のPMの燃焼・除去を促進することが知られている。

30

【0005】

しかし、一般に CeO_2 等の金属酸化物担体に貴金属を担持する場合は、担持する貴金属の均一溶液を金属酸化物に吸水担持し、乾燥後、焼成することによって行われる。その場合、担持された貴金属は、通常原子状であり、その大きさは、1nm以下である。さらに、担体である金属酸化物は多孔質であるため、金属酸化物が有する細孔の内部に担持される貴金属が多く、このような細孔の径よりも大きなPMは、細孔の内部に担持された貴金属と接触することができない。したがって、これまでの貴金属の担持方法は、担体である金属酸化物の細孔より大きく、この細孔に自由に出入りできないPMを燃焼させるためには適したものとは言えない。

40

【0006】

ところで、貴金属のコロイドは、その大きさを制御することにより、数nm以上に大きくすることができ、多孔質金属酸化物を担体として、その表面に担持した場合、金属酸化物の細孔に入ることなく貴金属を細孔外に担持することができる。貴金属コロイドの例として、特開2000-140644号公報には、Pt及びPdの少なくとも一方とRhを複合化した複合貴金属コロイドをゼオライトの細孔外に担持した排気ガス浄化用触媒が開示されているが、開示されている複合貴金属コロイドは、排気ガス中の NO_x を還元浄化するためのものであり、排気ガス中のPMを燃焼・除去することを目的とするものではなく

50

、その効果も報告されていない。

【0007】

また、特開2000-296339号公報には、異種の貴金属のコア及びシェルからなり、シェルがコアの貴金属より酸化されにくい貴金属からなるコロイドの製造方法が開示されている。さらに、特開2002-102679号公報には、複数種類の金属が実質的に均一に分散した複合金属コロイドを製造する技術が開示されている。しかしながら、これらの金属コロイドを金属酸化物担体上に担持して製造したパティキュレート浄化用触媒は、PMを燃焼・除去する十分な能力を有していない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、内燃機関から排出される排気ガス中に含まれるPMの燃焼・除去を効率良く行うことができ、PMを浄化する能力に優れた、PM浄化用触媒に関する。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明のパティキュレート浄化用触媒は、貴金属からなる中心部、及び前記中心部の表面の一部又は全部に形成され、かつ前記貴金属より酸化されやすい貴金属からなる表層部を含む複合貴金属コロイドが、担体上に担持されていることを特徴とする。

【0010】

さらに、本発明のパティキュレート浄化用触媒は、上記パティキュレート浄化用触媒において、中心部の貴金属がPt、Pd、Rhから選ばれる少なくとも1種からなり、かつ表層部が、Agからなることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明者は、貴金属からなる中心部、及び前記中心部の表面の一部又は全部に形成され、かつ前記貴金属より酸化されやすい貴金属からなる表層部を含む複合貴金属コロイドを、担体上に担持して構成した触媒が、PMを燃焼・除去する優れた能力を有し、PM浄化用触媒として優れていることを見だし、本発明を完成したものである。

【0012】

さらに、本発明者は、上記PM浄化用触媒において、Pt、Pd、Rhから選ばれる少なくとも1種の貴金属からなる中心部、及びその中心部の表面の一部又は全部を覆うAgからなる表層部を有する複合金属コロイドが、優れたPM燃焼・除去能力を有し、PM浄化用触媒として優れていることを見だし、本発明を完成したものである。

【0013】

本発明を図1及び図2に基づいて説明する。図1及び図2は、本発明のPM浄化用触媒の構成を示した概念図であり、かつ複合貴金属コロイドの断面を概念的に示したものである。

【0014】

図1中の10及び図2中の50は、複合貴金属コロイドであり、それぞれ、担体40及び80の表面に担持されている。図1中の20及び図2中の60は、中心部を構成する貴金属である。図1中の30及び図2中の70は、表層部を構成する貴金属である。図1は、中心部を構成する貴金属10の表面全体を、表層部を構成する貴金属30が覆っている場合を示しており、図2は、中心部を構成する貴金属60の表面の一部を貴金属70が覆っている場合を示している。なお、図1及び図2において、複合貴金属コロイドの断面を六角形で示しているのは、本発明の複合貴金属コロイドが多面体構造を有し、その断面が六角形を示す場合があることによるものであり、本発明の複合貴金属コロイドの断面は図1及び図2に示すような六角形構造を有するものに限定される意味ではない。

【0015】

なお、本発明の明細書中、貴金属とは、金(Au)、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、及びロジウム(Rh)をいう。

【0016】

図1及び図2(以下、あわせて、単に「図」という。)に示した中心部を構成する貴金属20又は60は、それぞれ表層部を構成する貴金属30又は70より、酸化されにくい金属である。酸化されにくい金属とは、その金属のイオンが還元されやすいことを意味する。すなわち、2種以上の貴金属イオンが存在し、それらの貴金属イオンを適当な還元剤によって還元した場合、貴金属イオンのうちの還元されやすいものが先に還元されて複合貴金属コロイドの中心部を構成し、還元されにくい貴金属イオンがその後還元されて析出することにより、複合貴金属コロイドの表層部を構成する。

【0017】

貴金属コロイドの製造方法は、例えば、米沢 徹「化学と工業」第50巻2号147～150頁(1997年)に開示されている方法が使用できる。すなわち、適当な高分子、例えば、ポリビニルピロリドン等の存在下に、貴金属イオンを還元することによって得られる。

【0018】

本発明の複合貴金属コロイドの製造方法は、すなわち以下の通りである。2種以上の貴金属イオンを含む塩、及び、例えばポリビニルピロリドンを含む水溶液を適当な還元剤によって還元する。例えばポリビニルピロリドンは、ポリビニルピロリドンを構成するビニルピロリドンモノマー単位の合計モル数が、用いる貴金属イオンの合計モル数に対して過剰であることが好ましい。例えば、上記ビニルピロリドン単位として、貴金属イオンの10～40倍のモル数に相当するポリビニルピロリドンを用いることが好ましい。貴金属イオンを還元するための還元剤としては、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、フロパノール等を用いることが好ましく、特にエタノールが好ましい。具体的には、例えば、ポリビニルピロリドン、2種以上の貴金属イオンを含む水-エタノール溶液を調製し、室温から加熱還流条件下で貴金属イオンの還元を行うことによって複合貴金属コロイドが得られるが、その場合、用いた貴金属イオンのうち還元されやすい貴金属を中心部に、かつ還元されにくい貴金属を表層部に有する複合貴金属コロイドが得られる。この場合、用いる2種類以上の貴金属のモル比、及び生成した複合貴金属コロイドの平均粒子径によって、表層部の貴金属が、得られた複合貴金属コロイド表面全体を覆うか、又は複合貴金属コロイド表面の一部を覆うかが決定する。なお、複合貴金属コロイドを調製する場合に、3種以上の貴金属を用いた場合は、3種の貴金属が還元されやすい順に中心部から表層部にわたる3つの層を構成しようと考えられ、かかる多層構造を有する複合貴金属コロイドも本発明に含まれる。上記方法によって得られる、本発明の複合貴金属コロイドは、通常2～10nmの平均粒子径をもつ、多面体構造を有する。

【0019】

本発明の複合貴金属コロイドは、Au、Pt、Ir、Pd、Rh、及びAgから選ばれる2種以上の貴金属を用いて製造されたものであることが好ましく、中心部を構成する金属が、電子を授受し易いものであり、表層部を構成する貴金属が酸化活性が高いものであることが好ましく、中心部を構成する貴金属がAuであり、表層部を構成する貴金属が、Pt、Pdから選ばれる1種類以上であることが特に好ましい。Auが中心部を構成する複合貴金属コロイドは、特にPMを燃焼・除去する能力が高い。これは、中心部に存在するAuが、表層部のPt及び/又はPd等の貴金属の電子状態を、活性の高い状態に保ったためであると考えられる。

【0020】

本発明の複合貴金属コロイドの、特に好ましい別の形態は、表層部を構成する貴金属がAgの場合である。この場合、貴金属コロイドの中心部は、Pt、Pd、Rh、Au、及びIrから選ばれる1種以上の貴金属であることが好ましく、特に表層部を構成する貴金属がAgであり、中心部を構成する貴金属がPt、Pd、Rhから選ばれた1種以上からなる複合貴金属コロイドは、PMを燃焼・除去する高い能力を有する。表層部にAgを用い、中心部をPt、Pd、Rh等から選ばれる貴金属の1種以上を用いて製造された複合貴金属コロイドの場合は、Agが、複合貴金属コロイドの表面全体を覆うよりも、図2に概念的に示したような、コロイド表面の一部がAgによって覆われているものが特に好まし

い。その場合、表面に露出しているA₉以外の貴金属が、付着した酸素分子を原子状に解離し、その原子状の酸素によってA₉が酸化されてA₉Oを生成し、そのA₉OがPMを酸化するため、この複合貴金属コロイドが高いPM酸化・除去能力を有すると考えられる。A₉Oは、PMを酸化することによって還元されてA₉₉Oになると考えられる。

【0021】

本発明のPM浄化用触媒は、上記複合貴金属コロイドを担体上に担持して構成される。複合貴金属コロイドを担持する担体は、内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための浄化用触媒に用いられる公知の材料を用いることができるが、金属酸化物を用いることが好ましい。例えば、ゼオライト、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア等の多孔質酸化物担体から選ばれる1種以上を担体として用いることができ、特に、酸素ストレージ能といわれる、酸素を吸蔵・放出する機能を有することが知られる、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、特開平9-40425号公報に記載されているセリウム-ジルコニウム複合酸化物、特開平9-175823号公報に記載されているセリウム-ジルコニウム-希土類金属酸化物等を用いることが好ましい。さらに上記の各種金属酸化物から選ばれる2種以上の混合物を用いることもできる。

【0022】

上記金属酸化物に上記複合貴金属コロイドを担持させる方法は、公知の方法を使用することができる。例えば、複合貴金属コロイドの水溶液を金属酸化物に吸水担持した後、乾燥し、さらに焼成する方法が例示できるが、これに限定されない。金属酸化物への、複合貴金属コロイドの担持量は、任意に定めうるが、担持量が少ないとPMの燃焼・除去性能が充分ではなく、担持量が多くなるとPM燃焼・除去性能が頭打ちになるにもかかわらず、コストが高くなることから好ましくない。一般的には、金属酸化物1g当たり、貴金属の総量で、 $0.1 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$ モルとなるように、金属酸化物に複合貴金属コロイドを担持する。

【0023】

金属酸化物に複合貴金属コロイドを吸水担持し、乾燥後、焼成する時の焼成温度は、当業者が最適な条件を選択することができるが、例えば400～600℃が好ましい。

【0024】

さらに、上記金属酸化物担体は、触媒基材にコートされていることが好ましい。触媒基材としては、セラミックス製ハニカムフィルター、合金製フィルター、並びにセラミックス繊維又は金属繊維製フィルター等の、自動車排気ガス浄化用触媒基材として知られている材料を用いることができ、特に、耐熱性、耐熱衝撃性に優れることからコーゼライト製ハニカムを用いることが好ましい。触媒基材上に、金属酸化物担体をコートする方法は、当業者に公知の方法、例えばウォッシュコート等の方法によって行うことができる。触媒基材上にコートする金属酸化物担体の量は、コートすることが可能な範囲内で、任意に定めることができる。

【0025】

すなわち、本発明のPM浄化用触媒は、コーゼライト製ハニカム等の触媒基材上にコートされた金属酸化物担体の表面に、さらに複合貴金属コロイドを担持したものであることが好ましい。

【0026】

以下、本発明のPM浄化用触媒を、実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】

【実施例】

中心部を構成する貴金属がAuであり、表層部を構成する貴金属がPt又はPdの場合の複合貴金属コロイドを担持したPM浄化用触媒の実施例、及び比較例を以下に示す。

【0028】

[実施例1～2、及び比較例1～5]

10

20

30

40

50

【実施例1】

塩化Au酸 ($\text{H[AuCl}_4\text{]}$) 水溶液 (Auとして 0.504g ($2.56 \times 10^{-3}\text{ mol}$) を含む。) を、ジニトロジアンミンPt ($\text{Pt(NO}_2\text{)}_2(\text{NH}_3)_2$) 水溶液 (Ptとして 0.500g ($2.56 \times 10^{-3}\text{ mol}$) を含む。) を混合し、さらに水を加えて全量を 200g にした溶液を調製した。別途、ポリビニルピロリドン11.47g (ビニルピロリドンモノマーに換算して、 0.1025 mol 、前記Au及びPtの合計モル数の20倍モル) を、水 200g 及びエタノール 100g の混合溶媒に溶解して、均一な溶液を調製した。Au及びPtを含む前記水溶液をこのポリビニルピロリドン溶液と混合し、 25°C で24時間攪拌後、さらに、 95°C で6時間加熱還流して、黒色のコロイド溶液を得た。次に、この溶液をロータリーエバポレーターを使用して濃縮し、貴金属濃度が4.01質量% (うち、Auが2.00質量%、Ptが2.01質量%である。) であるコロイド溶液とした。なお、この溶液は、1ヶ月室温放置後も均一な状態を保ち、沈殿が生じることはなかった。

10

【0029】

直径 30 mm 、長さ 50 mm のコーゼライト製ハニカム (セル密度 300 セル/平方インチ 、気孔率 65% 、平均細孔径 $25\text{ }\mu\text{m}$) に、 CeO_2 粉末 4.0g をウォッシュコートし、 500°C で2時間焼成した後、上記で調製した貴金属濃度4.01質量%のコロイド溶液を吸水担持させ、乾燥後、 450°C で2時間焼成し、ハニカム触媒(A)を得た。ハニカム触媒(A)への、Au及びPt合計の担持量は、 $3.6 \times 10^{-4}\text{ mol}$ である。

20

【0030】

【実施例2】

塩化Au酸 ($\text{H[AuCl}_4\text{]}$) 溶液 (Auとして 0.504g ($2.56 \times 10^{-3}\text{ mol}$) を含む。) を、硝酸Pd ($\text{Pd(NO}_3\text{)}_2$) 水溶液 (Ptとして 0.273g ($2.56 \times 10^{-3}\text{ mol}$) を含む。) と混合し、さらに水を加えて全量を 200g にした溶液を調製した。

【0031】

別途、ポリビニルピロリドン11.47g (ビニルピロリドンモノマーに換算して、 0.1025 mol 、前記Au及びPdの合計モル数の20倍モル) を、水 200g 及びエタノール 100g の混合溶媒に溶解して、均一な溶液を調製した。Au及びPdを含む前記水溶液をこのポリビニルピロリドン溶液と混合し、 25°C で24時間攪拌後、さらに、 95°C で6時間加熱還流して、黒色のコロイド溶液を得た。次に、この溶液をロータリーエバポレーターを使用して濃縮し、貴金属濃度が3.88質量% (うち、Auが2.52質量%、Pdが1.36質量%である。) であるコロイド溶液とした。なお、この溶液は、1ヶ月室温放置後も均一な状態を保ち、沈殿が生じることはなかった。

30

【0032】

直径 30 mm 、長さ 50 mm のコーゼライト製ハニカム (セル密度 300 セル/平方インチ 、気孔率 65% 、平均細孔径 $25\text{ }\mu\text{m}$) に、 CeO_2 粉末 4.0g をウォッシュコートし、 500°C で2時間焼成した後、上記で調製した貴金属濃度3.88質量%のコロイド溶液を吸水担持させ、乾燥後、 450°C で2時間焼成し、ハニカム触媒(B)を得た。ハニカム触媒(B)への、Au及びPd合計の担持量は、 $3.6 \times 10^{-4}\text{ mol}$ である。

40

【0033】

【比較例1】

実施例1記載の方法と同様の方法により、貴金属を担持したハニカム触媒を調製した。ただし、塩化Au酸水溶液、及びジニトロジアンミンPt水溶液を混合して用いることに代えて、ジニトロジアンミンPt水溶液のみを2倍量用いることによって、貴金属としてPtのみを4.33質量%含むコロイド溶液を調製し、これを用いて、 CeO_2 粉末がコートされ、さらにPtが担持されたハニカム触媒(C)を得た。ハニカム触媒(C)への、Ptの担持量は、 $3.6 \times 10^{-4}\text{ mol}$ である。

50

【0034】

[比較例2]

実施例2記載の方法と同様の方法により、貴金属を担持したハニカム触媒を調製した。ただし、塩化Au酸水溶液、及び硝酸Pd水溶液を混合して用いることに代えて、硝酸Pd水溶液のみを2倍量用いることによって、貴金属としてPdのみを3.02質量%含むコロイド溶液を調製し、これを用いて、CeO₂粉末がコートされ、さらにPdが担持されたハニカム触媒(D)を得た。ハニカム触媒(D)への、Pdの担持量は、 3.6×10^{-4} molである。

【0035】

[比較例3]

実施例1記載の方法と同様の方法により、貴金属を担持したハニカム触媒を調製した。ただし、塩化Au酸水溶液、及びジニトロジアンミンPt水溶液を混合して用いることに代えて、塩化Au酸水溶液のみを2倍量用いることによって、貴金属としてAuのみを3.56質量%含むコロイド溶液を調製し、これを用いて、CeO₂粉末がコートされ、さらにAuが担持されたハニカム触媒(E)を得た。ハニカム触媒(E)への、Auの担持量は、 3.6×10^{-4} molである。

【0036】

[比較例4]

塩化Au酸(H[AuCl₄])水溶液(Auとして0.504g(2.56×10^{-3} mol))を含む。)を、ジニトロジアンミンPt(Pt(NO₂)₂(NH₃)₂)水溶液(Ptとして0.500g(2.56×10^{-3} mol))を含む。)と混合し、さらに水を加えて全量を200gにした溶液を調製した。

【0037】

直径30mm、長さ50mmのコーゼライト製ハニカム(セル密度300セル/平方インチ、気孔率65%、平均細孔径25μm)に、CeO₂粉末4.0gをウォッシュコートし、500℃で2時間焼成した後、上記で調製した貴金属溶液を、コロイド溶液にすることなく、そのまま吸水担持させ、乾燥後、450℃で2時間焼成し、ハニカム触媒(F)を得た。ハニカム触媒(F)への、Au及びPt合計の担持量は、 3.6×10^{-4} molである。

【0038】

[比較例5]

塩化Au酸(H[AuCl₄])溶液(Auとして0.504g(2.56×10^{-3} mol))を含む。)を、硝酸Pd(Pt(NO₃)₂)水溶液(Pdとして0.273g(2.56×10^{-3} mol))を含む。)を混合し、さらに水を加えて全量を200gにした溶液を調製した。

【0039】

直径30mm、長さ50mmのコーゼライト製ハニカム(セル密度300セル/平方インチ、気孔率65%、平均細孔径25μm)に、CeO₂粉末4.0gをウォッシュコートし、500℃で2時間焼成した後、上記で調製した貴金属溶液を、コロイド溶液にすることなく、そのまま吸水担持させ、乾燥後、450℃で2時間焼成し、ハニカム触媒(G)を得た。ハニカム触媒(G)への、Au及びPd合計の担持量は、 3.6×10^{-4} molである。

【0040】

[PM浄化性能評価]

実験室管状炉内に、加熱可能な状態に石英管を配置した。この石英管内部に、上記各実施例又は各比較例で調製したハニカム触媒の1つを配置した。台上に設置した排気量2000ccの直噴ディーゼルエンジンからの排気ガスのうちの1/13を分岐させて、この石英管内に流通させた。流通させた排気ガスは、その全量が、石英管内に配置したハニカム触媒内を通過するように、隙間は目止めした。なお、エンジンの運転条件は、回転数2000rpm、負荷30Nmとした。

10

20

30

40

50

【0041】

上記ハニカム触媒による、排気ガス中のPMの浄化量を定量的に評価するため、ハニカム触媒に排気ガスを60分間通過させた後、管状炉の温度を700℃に設定し、窒素80体積%及び酸素20体積%からなる混合ガスをハニカム触媒内に流通させ、混合ガスとともに排出されるCO₂を、CO₂計を使用して測定し、CO₂濃度の時間積分値から、触媒上で燃焼除去されなかったPM量を算出した。ここで、排出される上記CO₂は、その全量がPM中の未燃焼カーボンに由来すると仮定した。少ない未燃焼PM量を示すハニカム触媒のほうが、PM燃焼性能が優れていることを示す。各実施例又は各比較例で調製した全てのハニカム触媒について、この評価を行った。得られた結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

触媒製造の実施例番号	ハニカム触媒名	触媒に担持されている貴金属	未燃焼PM量(g)
実施例1	A	Au-Ptコロイド	0.10
実施例2	B	Au-Pdコロイド	0.11
比較例1	C	Ptコロイド	0.16
比較例2	D	Pdコロイド	0.17
比較例3	E	Auコロイド	0.30
比較例4	F	Au及びPt(非コロイド)	0.23
比較例5	G	Au及びPd(非コロイド)	0.26

表1中、「Au-Ptコロイド」は、Auからなる中心部及びPtからなる外層部を有する複合貴金属コロイドを示す。

【0043】

次にAからなる表層部を有する複合貴金属コロイドを担持したPM浄化用触媒の実施例、及び比較例を以下に示す。

【0044】

【実施例3～4、及び比較例6～11】

【Ptコロイド溶液の調製】

ジニトロジアミンPt($\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$)水溶液(Ptとして1.000g($5.12 \times 10^{-3} \text{ mol}$))を含む。)に、水を加えて全量を200gにした溶液を調製した。別途、ポリビニルピロリドン11.47g(ビニルピロリドンモノマーに換算して、0.1025mol、前記Ptのモル数の20倍モル)を、水200g及びエタノール100gの混合溶媒に溶解して、均一な溶液を調製した。Ptを含む前記水溶液をこのポリビニルピロリドン溶液と混合し、25℃で24時間攪拌後、さらに、95℃で6時間加熱還流して、黒色のPtコロイド溶液(PT1)を得た。

【0045】

【Pdコロイド溶液の調製】

硝酸Pd($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$)水溶液(Pdとして0.546g($5.12 \times 10^{-3} \text{ mol}$))を含む。)に、水を加えて全量を200gにした溶液を調製した。別途、ポリビニルピロリドン11.47g(ビニルピロリドンモノマーに換算して、0.1025mol、前記Ptのモル数の20倍モル)を、水200g及びエタノール100gの混合溶媒に

溶解して、均一な溶液を調製した。Pdを含む前記水溶液をこのポリビニルピロリドン溶液と混合し、25℃で24時間攪拌後、さらに、95℃で6時間加熱還流して、黒色のPdコロイド溶液(PD1)を得た。

【0046】

【実施例3】

上記Pセコロイド溶液(PT1)中に、100ml/minでN₂ガスをバブリングして酸素を除去した後、H₂ガスを10ml/minで15分間バブリングした。この溶液に、硝酸A₉水溶液(A₉として0.112g(1.02×10⁻³mol)を含む。)を添加し、室温で1時間攪拌した。この過程で、Pセコロイド表面にA₉が吸着される。次に、ロータリーエバポレーターを使用して、この溶液を濃縮し、貴金属濃度3.55質量% (Pセが3.19質量%、A₉が0.18質量%であり、Pセ及びA₉のモル比は、10:2である。)を含むPセ-A₉コロイド溶液にした。なお、この溶液は、室温で1ヶ月放置した後、均一な状態を保ち、沈殿を生じなかった。

10

【0047】

直径30mm、長さ50mmのコージェライト製ハニカム(セル密度300セル/平方インチ、気孔率65%、平均細孔径25μm)に、CeO₂粉末4.0gをウォッシュコートし、500℃で2時間焼成した後、上記調製した貴金属濃度3.55質量%のPセ-A₉コロイド溶液を、上記ハニカムにコートしたCeO₂に吸水担持させ、乾燥後、450℃で2時間焼成してハニカム触媒(H)を得た。ハニカム触媒(H)への、Pセ及びA₉の合計担持量は、3.6×10⁻⁴molであった。

20

【0048】

【実施例4】

実施例3記載の方法と同様の方法により、ハニカム触媒を調製した。但し、実施例3で用いた、Pセコロイド溶液(PT1)の代わりに、Pdコロイド溶液(PD1)を用いて、Pd-A₉コロイド溶液を調製した。このPd-A₉コロイド溶液の貴金属濃度は、2.86質量%であり、そのうちPdが2.34質量%、A₉が0.52質量%であった。このPd-A₉コロイド溶液を用いて、CeO₂がコートされ、かつPd-A₉コロイドが担持されたハニカム触媒(I)を得た。

【0049】

【比較例6】

30

直径30mm、長さ50mmのコージェライト製ハニカム(セル密度300セル/平方インチ、気孔率65%、平均細孔径25μm)に、CeO₂粉末4.0gをウォッシュコートし、500℃で2時間焼成した後、ハニカムにコートしたCeO₂に、Pセが3.0×10⁻⁴mol、A₉が0.6×10⁻⁴mol担持されるように、上記Pセコロイド溶液(PT1)及び硝酸銀水溶液を用いてPセ及びA₉を吸水担持した。乾燥後、450℃で2時間焼成してハニカム触媒(J)を得た。

【0050】

【比較例7】

比較例6に記載した方法と同様にして、ハニカム触媒を得た。但し、比較例6で用いたPセコロイド溶液(PT1)及び硝酸銀水溶液に代えて、上記Pdコロイド溶液(PD1)及び硝酸銀水溶液を用い、コージェライト製ハニカムにCeO₂がコートされ、さらにPdが3.0×10⁻⁴mol、A₉が0.6×10⁻⁴mol担持されたハニカム触媒(K)を得た。

40

【0051】

【比較例8】

比較例6に記載した方法と同様にして、ハニカム触媒を得た。但し、比較例6で用いたPセコロイド溶液(PT1)及び硝酸銀水溶液に代えて、Pセコロイド溶液(PT1)のみを用い、コージェライト製ハニカムにCeO₂がコートされ、さらにPセが3.6×10⁻⁴mol担持されたハニカム触媒(L)を得た。

【0052】

50

【比較例 9】

比較例 7 に記載した方法と同様にして、ハニカム触媒を得た。但し、比較例 7 で用いた Pd コロイド溶液 (PD1) 及び硝酸銀水溶液に代えて、Pd コロイド溶液 (PD1) のみを用い、コーゼライト製ハニカムに CeO_2 がコートされ、さらに Pd が $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 担持されたハニカム触媒 (M) を得た。

【0053】

【比較例 10】

比較例 6 に記載した方法と同様にして、ハニカム触媒を得た。但し、比較例 6 で用いた、Pt コロイド溶液 (PT1) 及び硝酸銀水溶液の代わりに、ジニトロジアンミン Pt 水溶液及び硝酸銀水溶液を用い、コーゼライト製ハニカムに CeO_2 がコートされ、さらに Pt が $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 、Ag が $0.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 担持されたハニカム触媒 (N) を得た。

【0054】

【比較例 11】

比較例 7 に記載した方法と同様にして、ハニカム触媒を得た。但し、比較例 7 で用いた、Pd コロイド溶液 (PD1) 及び硝酸銀水溶液の代わりに、硝酸 Pd 水溶液及び硝酸銀水溶液を用い、コーゼライト製ハニカムに CeO_2 がコートされ、さらに Pd が $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 、Ag が $0.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 担持されたハニカム触媒 (O) を得た。

【0055】

【PM 浄化性能評価】

上述した、実施例 1 及び 2、比較例 1～5 で調製したハニカム触媒 (A)～(G) の PM 浄化性能評価の方法と同じ方法を使用し、上記実施例 3～4、及び比較例 6～11 で調製したハニカム触媒 (H)～(O) の PM 浄化性能を評価した。得られた結果を表 2 に示す。

【0056】

【表 2】

触媒製造の 実施例番号	ハニカム 触媒名	触媒に担持されている貴金属	未燃焼 PM 量 (g)
実施例 3	H	Pt-Ag コロイド	0.09
実施例 4	I	Pd-Ag コロイド	0.10
比較例 6	J	Pt コロイド及び非コロイド Ag	0.14
比較例 7	K	Pd コロイド及び非コロイド Ag	0.17
比較例 8	L	Pt コロイド	0.16
比較例 9	M	Pd コロイド	0.17
比較例 10	N	非コロイド Pt 及び非コロイド Ag	0.24
比較例 11	O	非コロイド Pd 及び非コロイド Ag	0.26

表 2 中、「Pt-Ag コロイド」は、Pt からなる中心部及び Ag からなる表層部を有する複合貴金属コロイドを示す。

【0057】

表 1 及び表 2 に示した結果から、複合貴金属コロイドを担体上に担持した本発明の PM 浄

化用触媒は、排気ガス中のPMを酸化し除去する能力がきわめて高いことがわかる。

【0058】

【発明の効果】

貴金属からなる中心部、及び中心部の表面の一部又は全部に形成され、かつ中心部の貴金属より酸化されやすい貴金属からなる表層部を含む複合貴金属コロイドを金属酸化物等の担体上に担持したパティキュレート浄化用触媒は、高いPM燃焼・除去能力を有し、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のPMを除去するためにきわめて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 表面全体を表層部が覆っている複合貴金属コロイドを示す概念図

10

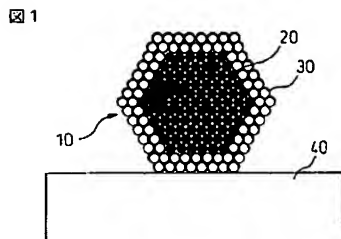
【図2】 表面の一部を表層部が覆っている複合貴金属コロイドを示す概念図

【符号の説明】

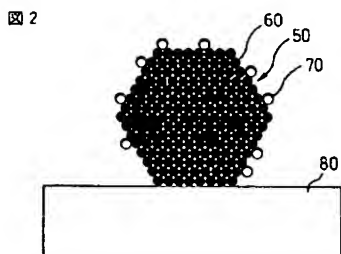
- 10 複合貴金属コロイド
- 20 中心部を構成する貴金属
- 30 表層部を構成する貴金属
- 40 担体（一部分）
- 50 複合貴金属コロイド
- 60 中心部を構成する貴金属
- 70 表層部を構成する貴金属
- 80 担体（一部分）

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 石橋 一伸

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 垣花 大

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA18 AB02 AB13 BA11 GA06 GB01W GB05W GB06W HA14

4D048 AA14 AB01 BA10X BA19X BA30X BA31X BA33Y BA34X BA41X BB02

CC38

4G069 AA03 BA13B BB02A BB02B BB04A BB04B BC32A BC32B BC33A BC33B

BC43A BC43B BC69A BC71A BC72A BC72B BC75A BC75B CA02 CA03

CA07 CA18 EA19 EB12Y EB14Y EC28